

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/021008 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 3/60 269番地4 日本リーロナル株式会社 技術研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/07559
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 31 日 (31.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本リーロナル株式会社 (LEARONAL JAPAN INC.) [JP/JP]; 〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田和幸 (SUDA, Kazuyuki) [JP/JP]. 近藤 誠 (KONDO, Makoto) [JP/JP]; 〒330-0031 埼玉県さいたま市吉野町2丁目
- (74) 代理人: 弁理士 千田 稔, 外 (SENDA, Minoru et al.); 〒102-0075 東京都千代田区三番町6番地 KB-6ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

/続葉有/

(54) Title: TIN ELECTROPLATING SOLUTION AND METHOD FOR PLATING

(54) 発明の名称: 錫電気めっき液およびめっき方法

(57) Abstract: A tin electroplating solution, characterized in that it has a pH of 1.5 to 6.0 and comprises the following components: (1) 5 to 60 g/L of a tin(II) ion, (2) a complexing agent, (3) a surfactant and (4) 0.01 to 0.5 g/L of a bismuth(III) ion; and a method for the tin plating of electronic parts or the like which comprises using the tin electroplating solution. The tin electroplating solution exhibits a soldering wettability being comparable with or superior to a conventional tin-lead alloy (solder) without the use of hazardous lead or an organic brightening agent.

(57) 要約:

有害な鉛や、有機光沢剤を使用することなく、錫-鉛合金（はんだ）と同等以上の良好なはんだぬれ性を有する錫電気めっき液、及びそのような錫電気めっき液を使用して、電子部品等を錫めっきする方法を提供する。

本発明は、1. 5～6. 0 の pH を有する錫電気めっき液中に、以下の成分を含有する。

- (1) 5～60 g/L の第一錫イオン。
- (2) 錯化剤。
- (3) 界面活性剤。
- (4) 0. 01～0. 5 g/L のビスマスイオン（3価）。



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

錫電気めっき液およびめっき方法

技術分野

本発明は、錫めっき液および錫電気めっき方法に関し、詳しく述べれば、鉛を含まない錫めっき液、および電子部品の接合のために使用され、かつはんだぬれ性の良好な錫電気めっき皮膜の形成できる錫電気めっき処理方法に関する。

背景技術

錫－鉛合金は、接合性がよく、低コストであり、電気特性や、はんだ付け性に優れているので、電子部品等の用途におけるはんだとして広く利用されている。セラミック、ガラス、プラスチック等を素材とした電子部品にも、その電極のはんだぬれ性の向上を目的として錫もしくははんだめっきが施されている。しかしながら、はんだには、鉛が多量に（例えば、5～40質量%）含まれており、作業環境や、自然環境の保全等の観点から問題視されている。

近年では、鉛フリーはんだめっき液またはめっき皮膜として、錫－鉛合金に代わる錫－銀合金や、錫－銅合金、錫－ビスマス合金等のめっき液を使用する方法が知られている。しかしながら、錫－銀合金めっき液は、錫に対して銀が貴な金属であるため、錫イオンの酸化により銀イオンが還元され、金属化した銀の沈殿物を生じ、めっき液の長期使用は困難となる。また、析出電位が大きく異なる錫と銀とを合金として析出させるために錯化剤を添加し、銀の析出電位を卑なる方向に移して錫との共析を可能とする方法があるが、低電流密度部においては、銀の含有率が上昇する傾向にあり、銀3.5重量%以上では銀の含有率が高いほど皮膜の融点が高くなり、はんだぬれ性が低下する問題がある。一方、錫－銅合金めっき液では、銅が、錫－ビスマス合金めっき液では、ビスマスが、錫に対する

析出電位が銀よりも近く、錫－銀合金めっき液よりも液の安定性に優れており、各電流密度における含有率も変動が少ない。しかしながら、錫－銅合金めっき皮膜では、銅の含有率が高くなると融点が高くなり、はんだぬれ性が低下する問題がある。更に、錫－ビスマス合金めっき皮膜は低融点であり、はんだぬれ性に優位性があるが、非常に脆いという欠点があり、接続信頼性からもビスマスの共析率（通常、2～10質量%）は低くなければならない。

このため、錫めっき技術に対する要求が強まっている。しかしながら、錫－鉛合金では、錫と比較して融点が低く、また、電気めっきにおいては鉛が光沢剤として作用し、析出が緻密になり、経時での皮膜特性の変化が少なく、良好なはんだぬれ性が維持されるという利点が依然としてある。一方、錫めっきでは、析出が粗く、はんだぬれ性において、劣性であるという問題点があると言われている。また、アルデヒド系の化合物等の有機光沢剤や、アンモニウム塩を代表とするアミン系の光沢剤を使用することで析出が緻密になり、めっき直後のはんだぬれ性を向上させることが可能であるが、皮膜中の有機物の共析量が増加し、経時でのはんだぬれ性の低下を促すこととなる。セラミックや、ガラス、プラスチック等を素材とした電子部品の電極への錫またははんだめっきは、部品の形態が1005タイプよりも大きいチップ部品ではいずれのめっき皮膜においてもはんだぬれ性の違いの影響はないが、1005タイプ以下の小型のチップ部品においては、錫めっき皮膜では接合において問題が生じる場合がある。また、セラミックや、ガラス等を素材として用いたチップ部品では、その素材を浸食したり、素材上に金属が析出したりする問題が生じるため、弱酸性から中性のめっき液を用いる必要がある。特に、アンモニウム塩では素材の浸食性が強く、使用は好ましくなく、浸食性が少なく、はんだぬれ性が錫－鉛合金と同等の錫めっき液の技術が求められている。

従って、本発明は、有害な鉛や、有機光沢剤を使用することなく、錫－鉛合金（はんだ）と同等以上の良好なはんだぬれ性を有する錫電気めっき液および錫電

気めっき方法を提供することを目的とする。

発明の開示

発明者は、上記課題を達成するため鋭意研究した結果、以下の構成により、上記目的を効果的に達成できることを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、以下の構成を有する発明からなる。

1. 1. 5～6. 0のpHを有し、かつ以下の成分を含有することを特徴とする錫電気めっき液。

- (1) 5～60 g/Lの第一錫イオン、
- (2) 錯化剤、
- (3) 界面活性剤、及び
- (4) 0. 01～0. 5 g/Lのビスマスイオン（3価）

2. 上記1に記載の錫電気めっき液により、電子部品に電気めっきすることを特徴とする錫電気めっき処理方法。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。本発明の錫めっき液は、第一錫イオン、錯化剤、界面活性剤およびビスマスイオンから構成されている。第一錫イオンは、2価のイオンである。液中にそのようなイオンを供給できる化合物であれば、各種の化合物を使用することができる。このような化合物としては、例えば、硫酸や、塩酸、メタンスルホン酸や、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等の有機酸の第一錫塩等が挙げられる。第一錫イオン濃度は、5～60 g/L、好ましくは、10～30 g/Lの濃度で使用される。

錯化剤は、第一錫イオンを安定に錫電気めっき液中に保持するために使用する。無機酸としては、ピロリン酸等を使用することができる。また、有機酸としては、例えば、グルコン酸や、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等を挙げるができる。

これらの錯化剤は、塩として配合することができる。塩としては、例えば、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩等を使用することができる。錯化剤は、本発明の錫電気めっき液において、例えば、第一錫イオンの2～10倍モル/L、好ましくは、4～6倍モル/Lで使用することが適当である。従って、錯化剤の濃度は、例えば、40～300 g/L、好ましくは、80～200 g/Lが適当である。

本発明の錫電気めっき液で使用される界面活性剤は、めっき外観を均一化するために使用されるものである。このような界面活性剤としては、各種の界面活性剤を使用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えば、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤等を使用することができる。特に界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤を使用することが適当である。具体的には、ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテルや、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール（例としてエチレンオキサイド：平均10モル付加、プロピレンオキサイド：平均4モル付加）、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（例としてエチレンオキサイド：平均9モル付加）等を使用することができる。これらの界面活性剤は、単独でも、組合せて使用しても良い。

界面活性剤は、本発明の錫電気めっき液中において、0.1～20 g/L、好ましくは、0.5～5.0 g/Lであることが適当である。

ビスマスイオンは、めっき層のはんだぬれ性を改善するために使用される。但し、ビスマスが多量に錫電気めっき液中に存在する場合には、錫-ビスマスめっき液の問題点であるめっき層の脆さが生じるので、その存在濃度を0.01～0.5 g/L、好ましくは、0.02～0.2 g/Lとすることが必要である。ビスマスイオンは、例えば、めっき液中に、その塩として導入することができる。そのような塩は、ビスマスイオンを3価の形態で錫電気めっき液中に導入できるものであれば、特に制限されるものではない。例えば、メタンスルホン酸ビスマス

や、硫酸ビスマス、酒石酸ビスマス等が挙げられる。

本発明の錫電気めっき液のpHは、1.5～6.0、好ましくは、3.5～4.5である。pHがこの範囲にあることにより、セラミックやガラス等を素材とした部品でも、その素材を侵食したり、素材上に金属が析出することなく、良好なめっき皮膜を得ることができる。

本発明においては、必要に応じて、酸化防止剤や、電導剤、陽極溶解剤等を配合してもよい。酸化防止剤は、錫が2価から4価イオンに変化し、水酸化物等として沈殿を生じることを防止するのに有用である。酸化防止剤としては、例えば、ヒドロキノンや、カテコール、レゾルシン、アスコルビン酸等を使用することができる。酸化防止剤は、錫電気めっき液中において、例えば、0.2～5.0 g/L、好ましくは、0.5～2.0 g/Lの濃度で使用することが適当である。

電導剤は、めっき時の電圧を低下するのに使用されるものであり、この機能を達成できるものであれば、各種の電導剤を使用することができる。このような電導剤としては、例えば、メタンスルホン酸や、硫酸、グルコン酸等の各種の化合物を使用することができる。電導剤は、錫電気めっき液中において、例えば、20～200 g/L、好ましくは、50～150 g/Lの濃度で使用することが適当である。

陽極溶解剤は、陽極溶解をスムーズに起こし、金属濃度を一定に維持する連続稼動を可能とするものである。このような機能を有する限り、各種の化合物を使用することができる。このような陽極溶解剤としては、例えば、メタンスルホン酸、硫酸、グルコン酸等を使用することができる。

陽極溶解剤は、錫電気めっき液中において、例えば、20～200 g/L、好ましくは、50～150 g/Lの量で添加することが好ましい。

本発明の錫電気めっき液は、例えば、電子部品にめっき処理するのに好適である。このような電子部品としては、例えば、チップ抵抗や、チップコンデンサー、チップサーミスター等の各種の電子部品がある。

本発明の錫電気めっき液は、以下のめっき条件によって、電子部品等に錫電気めっきを形成することができる。

電流密度 0.05～0.5 A/dm²

温度 20～30℃

時間 240～24分 (5 μm)

本発明で得られた錫めっき皮膜は、ビスマス含有量0.1質量%以下であり、錫-ビスマス合金めっきの場合の共析率2～10質量%に比べてかなり低い量であるため、めっき皮膜の脆さはなく、皮膜特性は極めて錫めっき皮膜に近い。その上、析出皮膜は緻密であり、はんだぬれ性において錫-鉛合金めっき皮膜と同等である。はんだが使用されている分野においてははんだに代替するものである。このめっき皮膜には、例えば、ニッケルめっき皮膜を更に形成することが行われる。

実施例

以下に本発明による実施例を示すが、本発明はこれら数例に限定されるものではなく、目的に応じて組成及び条件を任意に変更することができる。

実施例 1

表 1

錫めっき浴組成

硫酸第一錫（錫イオンとして）	15 g/L
クエン酸カリウム	140 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン	2.0 g/L
グリコールエーテル	

（エチレンオキサイド：平均10モル、プロピレンオキサイド：平均4モル）

カテコール	0.5 g/L
メタンスルホン酸ビスマス（ビスマスイオンとして）	0.05 g/L
蒸留水	残量
pH	4.0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μm

錫メッキ皮膜の膜厚；5 μm

めっき工程

- (i) バレルへのパーツの投入
- (ii) 水洗
- (iii) 酸活性
- (iv) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0.4 A/dm², 60分)
- (vi) 水洗
- (vii) 錫めっき (0.1~0.3 A/dm², 120~40分)
- (viii) 水洗
- (ix) 乾燥

実施例 2

表 2

錫めっき浴組成

硫酸第一錫（錫イオンとして）	1 5 g/L
クエン酸カリウム	1 4 0 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	1 0 0 g/L
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル （エチレンオキサイド：平均 9 モル）	5. 0 g/L
ヒドロキノン	1. 0 g/L
メタンスルホン酸ビスマス（ビスマスイオンとして）	0. 0 5 g/L
蒸留水	残量
pH	6. 0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	2 4 0 g/L
塩化ニッケル	4 5 g/L
ホウ酸	3 0 g/L
pH	4. 5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μm

錫めっき皮膜の膜厚；5 μm

めっき工程

- (i) パレルへのパーツの投入
- (i i) 水洗
- (i i i) 酸活性
- (i v) 水洗
- (v) ニッケルめっき（0. 4 A/dm², 6 0 分）

(v i) 水洗

(v i i) 錫めっき (0.1~0.3 A/dm², 120~40分)

(v i i i) 水洗

(i x) 乾燥

実施例 3

表 3

錫めっき浴組成

メタンスルホン酸錫 (錫イオンとして)	15 g/L
グルコン酸ナトリウム	140 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2.0 g/L
カテコール	0.5 g/L
メタンスルホン酸ビスマス (ビスマスイオンとして)	0.05 g/L
蒸留水	残量
pH	4.0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.5

めっき仕様ニッケルめっき皮膜の膜厚 ; 5 μ m錫めっき皮膜の膜厚 ; 5 μ mめっき工程

(i) バレルへのパーツの投入

- (i i) 水洗
- (i i i) 酸活性
- (i v) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0.4 A/dm^2 , 60分)
- (v i) 水洗
- (v i i) 錫めっき ($0.1 \sim 0.3 \text{ A/dm}^2$, 120~40分)
- (v i i i) 水洗
- (i x) 乾燥

実施例 4

表 4

錫めっき浴組成

硫酸第一錫（錫イオンとして）	15 g/L
グルコン酸ナトリウム	140 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2.0 g/L
ヒドロキノン	1.0 g/L
メタンスルホン酸ビスマス（ビスマスイオンとして）	0.05 g/L
蒸留水	残量
pH	6.0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μm

錫めっき皮膜の膜厚；5 μm

めっき工程

(i) パレルへのパーツの投入

(ii) 水洗

(iii) 酸活性

(iv) 水洗

(v) ニッケルめっき (0.4 A/dm², 60分)

(vi) 水洗

(vii) 錫めっき (0.1~0.3 A/dm², 120~40分)

(viii) 水洗

(ix) 乾燥

実施例5

表5

錫めっき浴組成

硫酸第一錫 (錫イオンとして)	45 g/L
グルコン酸ナトリウム	140 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2.0 g/L
ヒドロキノン	1.0 g/L
メタンスルホン酸ビスマス (ビスマスイオンとして)	0.05 g/L
蒸留水	残量
pH	4.0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	240 g/L
--------	---------

塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μ m

錫めっき皮膜の膜厚；5 μ m

めっき工程

- (i) バレルへのパーツの投入
- (ii) 水洗
- (iii) 酸活性
- (iv) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0.4 A/dm², 60分)
- (vi) 水洗
- (vii) 錫めっき (0.1~0.3 A/dm², 120~40分)
- (viii) 水洗
- (ix) 乾燥

実施例 6

表 6

錫めっき浴組成

硫酸第一錫 (錫イオンとして)	15 g/L
グルコン酸ナトリウム	140 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2.0 g/L
カテコール	0.5 g/L
メタンスルホン酸ビスマス (ビスマスイオンとして)	0.05 g/L

蒸留水	残量
pH	4. 0
<u>ニッケルめっき浴組成</u>	
硫酸ニッケル	2 4 0 g/L
塩化ニッケル	4 5 g/L
ホウ酸	3 0 g/L
pH	4. 5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μ m

錫めっき皮膜の膜厚；5 μ m

めっき工程

- (i) バレルへのパーツの投入
- (i i) 水洗
- (i i i) 酸活性
- (i v) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0. 4 A/dm², 6 0分)
- (v i) 水洗
- (v i i) 錫めっき (0. 1~0. 3 A/dm², 1 2 0~4 0分)
- (v i i i) 水洗
- (i x) 乾燥

比較例 1 (ビスマス不使用)

表 7

錫めっき浴組成

硫酸第一錫 (錫イオンとして)	2 7 g/L
グルコン酸ナトリウム	1 4 0 g/L

メタンスルホン酸ナトリウム	100 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2.0 g/L
カテコール	0.5 g/L
蒸留水	残量
pH	4.0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	240 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ホウ酸	30 g/L
pH	4.5

めっき仕様

ニッケルめっき皮膜の膜厚；5 μm

錫めっき皮膜の膜厚；5 μm

めっき工程

- (i) バレルへのパーツの投入
- (ii) 水洗
- (iii) 酸活性
- (iv) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0.4 A/dm², 60分)
- (vi) 水洗
- (vii) 錫めっき (0.1~0.3 A/dm², 120~40分)
- (viii) 水洗
- (ix) 乾燥

比較例 2 (ピスマス不使用)

表 8

錫めっき浴組成

硫酸第一錫 (錫イオンとして)	1 5 g/L
クエン酸アンモニウム	1 4 0 g/L
硫酸アンモニウム	5 0 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2. 0 g/L
カテコール	0. 5 g/L
蒸留水	残量
pH	4. 0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	2 4 0 g/L
塩化ニッケル	4 5 g/L
ホウ酸	3 0 g/L
pH	4. 5

めっき仕様ニッケルめっき皮膜の膜厚 ; 5 μ m錫めっき皮膜の膜厚 ; 5 μ mめっき工程

- (i) バレルへのパーツの投入
- (i i) 水洗
- (i i i) 酸活性
- (i v) 水洗
- (v) ニッケルめっき (0. 4 A/dm², 6 0 分)
- (v i) 水洗
- (v i i) 錫めっき (0. 1 ~ 0. 3 A/dm², 1 2 0 ~ 4 0 分)

(v i i i) 水洗

(i x) 乾燥

比較例 3 (はんだめっき)

表 9

錫-鉛合金めっき浴組成

メタンスルホン酸錫 (錫イオンとして)	1 5 g/L
メタンスルホン酸鉛 (鉛イオンとして)	1 g/L
グルコン酸ナトリウム	1 4 0 g/L
メタンスルホン酸ナトリウム	1 0 0 g/L
ポリオキシエチレンラウリルエーテル	2 . 0 g/L
カテコール	0 . 5 g/L
蒸留水	残量
pH	4 . 0

ニッケルめっき浴組成

硫酸ニッケル	2 4 0 g/L
塩化ニッケル	4 5 g/L
ホウ酸	3 0 g/L
pH	4 . 5

めっき仕様ニッケルめっき皮膜の膜厚 ; 5 μ mはんだめっき皮膜の膜厚 ; 5 μ mめっき工程

(i) バレルへのパーツの投入

(i i) 水洗

(i i i) 酸活性

(i v) 水洗

(v) ニッケルめっき (0.4 A/dm^2 , 60分)

(v i) 水洗

(v i i) はんだめっき ($0.1 \sim 0.3 \text{ A/dm}^2$, 120~40分)

(v i i i) 水洗

(i x) 乾燥

実施例で得られためっき皮膜はいずれも均一な無光沢または微光沢外観を有していた。これらのめっき皮膜のはんだぬれ性について、ソルダーチェッカーを用いたメニスコグラフ法によりゼロクロスタイムを測定し評価した。測定条件は以下の通りである。

ゼロクロスタイム測定条件

はんだ槽 ; Sn/Pb = 60/40

浴温 ; 230°C

浸漬深さ ; 0.1 mm

浸漬速度 ; 1 mm/秒

浸漬時間 ; 5 秒

フラックス ; ロジン系不活性タイプ

耐湿試験 ; 60°C 、90%、96 Hr

以上の試験により得られた結果を以下の表10に示す。この結果から実施例で得られた錫めっき皮膜の耐湿試験後のゼロクロスタイムは1秒以内であり、錫-鉛合金めっき皮膜と同等のはんだぬれ性を示した。

表 10

実施例	セラミック部の浸食	セラミック部への析出	はんだぬれ性 (ゼロクロスタイム)	
			耐湿試験前	耐湿試験後
実施例 1	○	○	0.3	0.7
実施例 2	○	○	0.3	0.8
実施例 3	○	○	0.3	0.6
実施例 4	○	○	0.3	0.7
実施例 5	○	○	0.3	0.8
実施例 6	○	○	0.3	0.6
* 比較例 1	○	○	0.3	2.2
* 比較例 2	×	×	0.3	>5.0
* 比較例 3	○	○	0.2	0.6

産業上の利用可能性

本発明の錫電気めっき液は有害な成分である鉛を使用しないため、安全性が高い。また、合金めっきではないため、めっき液の管理が容易であり、更に含有率の変動による皮膜特性の変化がなく、均一な特性のめっき皮膜が得られる。形成された錫めっき皮膜は、はんだぬれ性に優れているため、接合材料として有用性の高いものである。

請 求 の 範 囲

1. 1.5～6.0のpHを有し、かつ以下の成分を含有することを特徴とする錫電気めっき液。

- (1) 5～60 g/Lの第一錫イオン、
- (2) 錯化剤、
- (3) 界面活性剤、及び
- (4) 0.01～0.5 g/Lのビスマスイオン（3価）

2. 更に、電導塩、陽極溶解剤または酸化防止剤を含有する請求項1に記載の錫電気めっき液。

3. 前記界面活性剤が、非イオン性界面活性剤である請求項1に記載の錫電気めっき液。

4. 請求項1に記載の錫電気めっき液により、電子部品に電気めっきすることを特徴とする錫電気めっき処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C25D3/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C25D3/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-138782 A (Deippusoole K.K.), 30 May, 1995 (30.05.95), Par. Nos. [0005] to [0009] (Family: none)	1-4
Y	US 4331518 A (Vulcan Materials Company), 25 May, 1982 (25.05.82), Claims; column 4, lines 10 to 41 & CA 1179964 A	1-4
A	WO 90/04048 A1 (M & T Chemicals), 19 April, 1990 (19.04.90), & JP 3-503068 A & EP 397663 A	1-4
A	US 3663384 A (IBM) 16 May, 1972 (16.05.72), & JP 49-31606 B & DE 2050145 A	1-4
A	US 3360446 A (M & T Chemicals), 26 December, 1967 (26.12.67) & FR 1436923 A & DE 1254932 B	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 October, 2001 (23.10.01)Date of mailing of the international search report
30 October, 2001 (30.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07559

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4252618 A (Pitt Metals & Chemicals), 24 February, 1981 (24.02.81), (Family: none)	1-4
A	US 4717460 A (LeaRonald), 05 January, 1988 (05.01.88), & JP 7-197289 A & EP 216955 A	1-4
A	JP 8-131852 A (Ebara UG Light K.K.), 16 January, 1996 (16.01.96), (Family: none)	1-4
A	JP 63-14887 (Kabushiki Kaisha Yamato Kasei Kenkyusho), 22 January, 1998 (22.01.88), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C25D3/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C25D3/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-138782 A (ディップソール株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95), 段落0005-0009 (ファミリーなし)	1-4
Y	US 4331518 A (Vulcan Materials Company) 25. 5月. 1982 (25. 05. 82), 特許請求の範囲, 第4欄第10-41行 & CA 1179964 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 10. 01

国際調査報告の発送日

30.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E 9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 90/04048 A1 (M&T CHEMICALS) 19. 4月. 1990 (19. 04. 90) &JP 3-503068 A &EP 397663 A	1-4
A	US 3663384 A (IBM) 16. 5月. 1972 (16. 05. 72) &JP 49-31606 B &DE 2050145 A	1-4
A	US 3360446 A (M&T CHEMICALS) 26. 12月. 1967 (26. 12. 67) &FR 1436923 A &DE 1254932 B	1-4
A	US 4252618 A (Pitt Metals & Chemicals) 24. 2月. 1981 (24. 02. 81) (ファミリーなし)	1-4
A	US 4717460 A (LeaRonald) 5. 1月. 1988 (05. 01. 88) &JP 7-197289 A &EP 216955 A	1-4
A	JP 8-131852 A (荏原ユージライト株式会社) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96) (ファミリーなし)	1-4
A	JP 63-14887 A (株式会社大和化成研究所) 22. 1月. 1988 (22. 01. 88) (ファミリーなし)	1-4